

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
 ACCESSION NUMBER: 1990-204883 [27] WPIX
 DOC. NO. CPI: C1990-088600
 TITLE: Latent hardeners for epoxy resins - prep'd. by blending styrene-maleic anhydride copolymer with cyclo hexanone in stream on nitrogen gas and dissolved in autoclave.
 DERWENT CLASS: A21
 PATENT ASSIGNEE(S): (ELED) DENKI KAGAKU KOGYO KK
 COUNTRY COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN IPC
/JP--02135214	A	19900524	(199027)*			<--

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
JP--02135214	A	1988JP-0288777	19881117

PRIORITY APPLN. INFO: 1988JP-0288777 19881117

INT. PATENT CLASSIF.: C08G-059-40

BASIC ABSTRACT:

JP 02135214 A UPAB: 19930928

Latent hardeners for epoxy resins comprise high mol. substances contg. 50-90% of (1) repeating units of formula (I), 0.1-50 mole % of (2) repeating units of formula (II) 1-50 Amole % of (3) repeating units of formula (III), 0-50 mole % of (4) repeating units of formula (IV) and 0-50 mole % of (5) repeating units of formula (V). (R1-R4,R6-R13=H, alkyl, cycloalkyl or aryl gps. R5 = an alkylene, cycloalkylene, phenylene or -R14- bonded alkylene gp. (R14 = -O-, cycloalkylene or phenylene gp.); Y = a sec. and/or a tert. N-contg. organic gp. alpha = at least 0, beta = an integer of at least 1 alpha+beta = 5). Pref. the latent hardeners are produced by reacting high mol. substances contg. 50-90 mole % of (1) and 10-50 mole % of (4) with amine cpds. forming (2) amine cpds. forming (3) and opt. amine cpds. forming (5).

USE/ADVANTAGE - The latent hardeners are used for epoxy resins. The hardeners mixed with epoxy resins have excellent storage stability. The epoxy resin compsn. contg. the latent hardeners, when heated, cure quickly and provide curing prods. having excellent heat resistance and toughness.

0/0

FILE SEGMENT: CPI

FIELD AVAILABILITY: AB

MANUAL CODES: CPI: A04-C01; A04-D08; A04-G01E; A05-A01B1; A08-D;
A08-D04

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-135214

⑤Int.Cl.⁵

C 08 G 59/40

識別記号

NJP

庁内整理番号

8416-4J

④公開 平成2年(1990)5月24日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全12頁)

⑤発明の名称 エポキシ樹脂用潜在性硬化剤

②特 願 昭63-288777

②出 願 昭63(1988)11月17日

⑦発明者 前田 哲郎 神奈川県厚木市厚木町6-1-1007

⑦発明者 佐藤 孝一 東京都町田市図師町1582-10

⑦発明者 西岡 美樹 神奈川県座間市相模が丘4-66-16

⑦発明者 金森 伸治 東京都町田市森野5-25-18

⑦出願人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

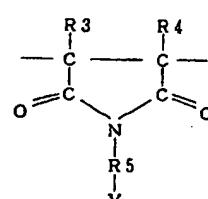
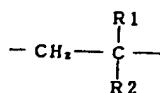
明細書

一般式 [I]

一般式 [II]

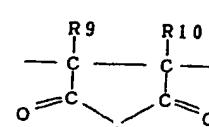
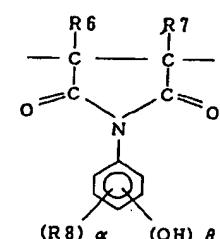
1. 発明の名称

エポキシ樹脂用潜在性硬化剤

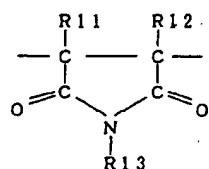


2. 特許請求の範囲

1. 分子内に一般式 [I] で表される反復単位を 50 ~ 90 モル %、一般式 [II] で表される反復単位を 0 ~ 1 ~ 50 モル %、一般式 [III] で表される反復単位を 1 ~ 50 モル %、一般式 [IV] で表される反復単位を 0 ~ 50 モル % および一般式 [V] で表される反復単位を 0 ~ 50 モル % 有する高分子物質からなるエポキシ樹脂用潜在性硬化剤。



一般式 [V]



(ただし R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ および R₁₃ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基あるいはアリール基であり、R₅ はアルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基あるいは -R₁₄- (ただし R₁₄ は -O-, シクロアルキレン基あるいはフェニレン基を表す) と結合したアルキレン基であり、Y は二級及び/又は三級窒素を含む有機基を表し、α は 0 以上、β は 1 以上の整数であり、かつ α + β = 5 である。)

2. 分子内に一般式 [I] で表される反復單

キシ樹脂に混合して、常温での貯蔵安定性に優れ、かつ加熱により速硬化して耐熱性およびじん性に優れた硬化物を与える潜在性硬化剤およびそれからなる組成物に関する。更に、本発明は当該硬化剤を工業的に有利に製造する製造法に関する。

[従来の技術]

エポキシ樹脂は硬化特性に優れ、かつ得られた硬化物は接着性、機械的特性、耐薬品性、電気的特性等の諸性質に優れているため、広範な産業分野で使用されている。しかしながら、エポキシ樹脂は、使用に際してはエポキシ樹脂と硬化剤との2成分を混合することが必要であるが、当該混合物は常温で短時間のうちに硬化を始めるため、その使用においては煩雑な混合操作を頻繁に行う必要があり、あるいは混合物を低温保管する必要があり、実用上の煩わしさを伴っている。

当該欠点がエポキシ樹脂の用途に多大の制限を与えていとの認識のもとに、当該欠点の解決を

位を 50 ~ 90 モル% 及び一般式 [IV] で表される反復単位を 10 ~ 50 モル% 有する高分子物質を、反応して一般式 [II] を与えるアミン化合物、一般式 [III] を与えるアミン化合物、及び必要に応じて一般式 [V] を与えるアミン化合物と ~~共に~~ ~~融解混練機に供給し~~ 反応させることを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法。

3. エポキシ樹脂と請求項1記載の潜在性硬化剤を含有することを特徴とする潜在性を有するエポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、エポキシ樹脂用潜在性硬化剤、および当該潜在性硬化剤とエポキシ樹脂とからなるエポキシ樹脂組成物に関する。更に詳しくは、エポ

目標にして、エポキシ樹脂と混合して常温での貯蔵安定性に優れ、かつ加熱により速硬化する硬化剤の開発が試みられてきた。このような硬化剤は、潜在性硬化剤として知られており、幾つか既に実用に供せられている。

代表的な潜在性硬化剤を例示するならば、たとえばジシアソジアミド、有機酸ヒドロゲド、ルイス酸-アミン錯体が公知（垣内弘編集、『新エポキシ樹脂』、昭晃堂（1985））であるが、ジシアソジアミドおよび有機酸ヒドロゲドは貯蔵安定性に優れるものの、実用硬化温度が高い欠点を有し、ルイス酸-アミン錯体は吸湿性が高く貯蔵安定性に劣る欠点を有している。更に、これらの硬化剤は低分子物質であり、毒性が比較的高いことも欠点である。他の潜在性硬化剤として、三級アミンを有する化合物とエポキシ化合物とを反応させてなる付加物も知られており、例えば特開昭59-53526号、同60-4524号、同61-148228号、同61-171722号、米国特許第3,756,984号、同4,066,6

25号、同4、268、656号等にその技術が開示されているが、これらの硬化剤を用いて硬化した硬化物は一般に耐熱性に劣るため、他の硬化剤と併用して用いられることが多かった。更にこれらの化合物は、エポキシ樹脂のアニオン重合型硬化触媒として機能する三級アミノ基が、線状エポキシ樹脂の末端に付加した化合物であるが、当該潜在性硬化剤の触媒能あるいは硬化速度は、硬化剤の添加量を一定にすると、当該硬化剤の分子量に依存することになる。従って、例えば硬化剤が得られた硬化物の特性を改良あるいは変性するような場合には、硬化速度と硬化物物性が同時に硬化剤添加量に依存することとなり、不具合を生じることがある。

酸無水物あるいはポリフェノール化合物はルイス塩基の存在下あるいは不存在下で、エポキシ樹脂の硬化剤となることが知られており（前出“新エポキシ樹脂”）。得られた硬化物は耐熱性に優れる。例えばステレンと無水マレイン酸の共重合体は、無水マレイン酸残基が上述のようにエポキ

シ樹脂の硬化能を有し、かつ当該共重合体自身が高いガラス転移温度を有していることから、当該共重合体とエポキシ樹脂とからなる硬化物は耐熱性に優れることが知られている（例えば特開昭58-64259号）。またステレンとN-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミドとの共重合体をエポキシ樹脂の硬化剤として使用する例が知られている（米田特許第4,623,578号）。しかしながら、これらの共重合体はルイス塩基の不存在下では硬化速度が遅く実用的な硬化温度では硬化剤としての機能を発揮せず、またルイス塩基の存在下では貯蔵安定性に劣り、潜在性を示さない。

[発明が解決しようとする問題点]

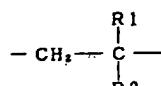
以上述べたように、エポキシ樹脂の潜在性硬化剤は幾つか知られているが、それらは何れも硬化剤としての機能に劣っているか、あるいは硬化物の物性を向上させるものではなかった。

発明者の意図するところは、潜在性を有し、かつ硬化物の物性、特に耐熱性を改良するエポキシ樹脂用硬化剤および該硬化剤の製造方法を提供することにある。更に発明者のもう一つの意図は、該硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

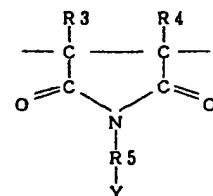
[問題点を解決するための手段]

先ず本願発明は、分子内に一般式[Ⅰ]で表される反復単位を50～90モル%、一般式[Ⅱ]で表される反復単位を0.1～50モル%、一般式[Ⅲ]で表される反復単位を1～50モル%、一般式[Ⅳ]で表される反復単位を0～50モル%および一般式[Ⅴ]で表される反復単位を0～50モル%有する高分子物質からなるエポキシ樹脂用潜在性硬化剤を提供する。

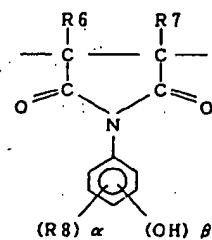
一般式[Ⅰ]



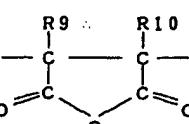
一般式[Ⅱ]



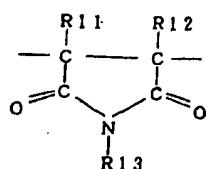
一般式[Ⅲ]



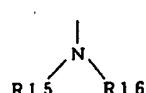
一般式[Ⅳ]



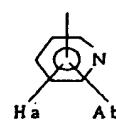
一般式 [V]



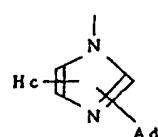
一般式 [VI]



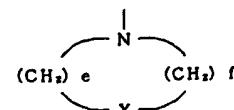
一般式 [VII]



一般式 [VIII]



一般式 [IX]



(ただし R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ および R₁₃ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基あるいはアリール基であり、R₅ はアルキレン基、シクロアルキレン基フェニレン基あるいは—R₁₄（ただし R₁₄ は—O—、シクロアルキレン基あるいはフェニレン基を表す）と結合したアルキレン基であり、Y は二級および／または三級窒素を含む有機基を表し、α は 0 以上、β は 1 以上の整数であり、かつ α + β = 5 である。）

Y で表される有機基の具体例としては一般式 [VI], [VII], [VIII] 及び [IX] がある。

ル基を表し、X は酸素原子あるいは—N—（ただし
|
R₁₇

LR₁₇ はアルキル基、シクロアルキル基あるいはアリール基である）を表し、a, b, c, d, e 及び f は 0 あるいは 1 以上の整数であり、かつ a + b = 4, c + d = 3, e × f ≠ 0 である。）

当該潜在性硬化剤分子において、一般式 [I] あるいは一般式 [V] の反復単位はエポキシ樹脂の硬化反応に直接関係しない単位であり、一般式 [III] あるいは一般式 [IV] の反復単位はエポキシ樹脂の重付加型硬化剤として機能するフェノール基あるいは酸無水物基を含む単位である。一般式 [II] の反復単位に含まれる二級あるいは三級窒素は、エポキシ樹脂のアニオン重合型硬化剤として機能すると同時に、フェノール基あるいは酸無水物基とエポキシ基との間で進行する重付加反応の促進剤として機能する。

本発明のエポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法は、分子内に一般式 [I] で表される反復単位

（ただし R₁₅ および R₁₆ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基あるいはアルキレン基を表すが、R₁₅ と R₁₆ が共に水素原子であってはならず、H は水素原子を表し、A はアルキル基、シクロアルキル基あるいはアリ-

およ
を 50 ~ 90 モル% 及び一般式 [IV] で表される反復単位を 10 ~ 50 モル% 有する高分子物質を、反応して一般式 [II] を与えるアミン化合物、一般式 [III] を与えるアミン化合物、
並びに必要に応じて一般式 [V] を与えるアミン化合物と反応させることを特徴とする。

ここで各アミン化合物と反応させる高分子物質の製造は、例えば重合して一般式 [I] の反復単位を与える单量体（单量体 [I]）と一般式 [IV] の反復単位を与える单量体（单量体 [IV]）とのラジカル共重合により製造することができる。

单量体 [I] の具体例としては、エチレン、ブロビレン、1-ブテン、イソブチレン、シクロベシテレン、シクロヘキセン等のオレフィン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲノオレフィン、酢酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル、ステレン、2-メチルステレン、ビニルトルエン、1-ブチルステレン等のステレン類、ビニルエーテル類、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等の共役ジエン、メタルアクリレート、エチルアクリレー

ト; ブナルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、デシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等のアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル、アクリルアミド類、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸等があり、これらを単独で、あるいは併用して使用することができる。

単量体 [IV] の具体例としては無水マレイン酸、無水メチルマレイン酸、無水 I、2-ジメチルマレイン酸、無水エチルマレイン酸、無水フェニル

マレイン酸等がある。

単量体 [I] と単量体 [IV] との共重合の方法については特に制限はなく、ラジカル共重合の公知の方法を任意に適用できる。

本発明の潜在性硬化剤の製造に際しては、単量体 [I] と単量体 [IV] との共重合体をアミン化合物と反応させて酸無水物残基をイミド化しめる。

高分子鎖中に酸無水物残基を有する高分子物質とアミン化合物とのイミド化反応は公知であり、例えば特公昭61-26936号あるいは特公昭62-8456号に開示された方法に従って、高分子物質とアミン化合物とを反応させて、目的とするイミド基を有する潜在性硬化剤を製造することができる。

イミド化反応で一般式 [II] の反復単位を導入する際に用いられるアミン化合物を例示するならば、ジメチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロ

ピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエトキシプロピルアミン、ラウリルアミノプロピルアミン、ジエタノールアミノプロピルアミン、N-アミノエチルビペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン、N-アミノメチルビペリジン、1-アミノ-4-メチルビペラジン、N-アミノプロピルビペラジン、2-アミノビリジン、3-アミノビリジン、4-アミノビリジン、2-ビコリルアミン、3-ビコリルアミン、4-ビコリルアミン、1-アミノエチルイミダゾール、1-アミノヘキシルイミダゾール等がある。

また、イミド化反応で一般式 [IV] の反復単位を導入する際に用いられるアミン化合物を例示すると、O-アミノフェノール、M-アミノフェノール、P-アミノフェノール等がある。

また一般式 [V] を与えるアミン化合物として

は、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクテルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン等のアルキルアミン、アニリン、トルイジン、ナフチルアミン、クロロフェニルアミン、ジクロロフェニルアミン、プロモフェニルアミン、ジプロモフェニルアミン等の芳香族アミンがあり、アンモニアを用いることも可能である。

アミン化合物の使用量は一般式 [I]、[II]、[III]、[IV] および [V] の反復単位の数値範囲を満足する範囲で任意である。

イミド化反応の方法は任意であり、溶媒の存在下あるいは不存在下で、酸無水物基を含む高分子物質と前記のアミン化合物とを反応させることにより、目的とするイミド化合物を合成することができる。しかし、スクリュー押出機、コニーダー、バンパリー・ミキサー等の溶融混練機を反応機として用い、溶融状態でイミド化反応を行うと、溶媒を使用しないで反応を行うことができるため、反応装置が小規模で済む、エネルギー消費量が少な

くて済む等の点で工業的に有利である。に、溶融混練機としてコニーダーあるいはスクリュー押出機を用いると、滞留時間あるいは反応温度の制御が容易であり、しかも、脱揮が容易であるために貯蔵安定性の低下を引き起こす未反応アミンの除去が効率よく達成されるため有利である。

イミド化反応に用いるスクリュー押出機は特に制限はなく、単軸押出機、多軸押出機を任意に使用することができるが、特に押し出し操作性に優れる同方向あるいは異方向回転二軸押出機が好ましく使用される。押出機は脱揮のための開口部（ペントロ）を有していることが好ましく、通常はペントロは真空ポンプで減圧される。原料は同一あるいは別個の導入口（フィード口）から押出機内に供給するが、特に、低沸点のアミン化合物をフィードするときには定量ポンプで圧入することができる。フィード口は必ずしもスクリューの基部に設ける必要はない。スクリュー基部から高分子物質を供給して、バレル途中に設けられたフィード口からアミン化合物を溶融された高分子物質

中に供給することも可能である。また、原料を同一フィード口からフィードするときには、二種類あるいはそれ以上の原料を前もってミキサー等で混合しておくことができる。

溶融混練機の運転条件は任意であるが、反応温度は100～400°C、好ましくは200～350°Cの範囲に制御することが好ましく、反応時間は20分以下が好ましい。また、反応物の酸化劣化を防ぐ目的で、装置内部を窒素、アルゴン等の不活性ガスで置換してもよい。

イミド化反応は特に触媒を必要としないが、用いるならばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン等の三級アミンが好適である。

イミド化反応は、反応缶を用いて、溶液状態で行うこともできる。反応方法には特に制限はないが、具体例を示すならば、酸無水物残基を含む高分子物質と前記のアミン化合物とを溶媒中に溶解し、反応温度50～250°Cで2～20時間反応

させる。触媒は必ずしも必要としないが、前記の三級アミン触媒を用いることもできる。反応溶媒はアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等を例示できる。

イミド化反応に際しては、一般式 [II] を与えるアミン化合物（たとえばジメチルアミノプロピルアミン）、一般式 [III] を与えるアミン化合物（たとえばp-アミノフェノール）、および一般式 [V] を与えるアミン化合物（たとえばアニリン）を酸無水物残基を有する原料高分子物質中に同時に供給してイミド化反応を実施することも可能であるが、たとえばジメチルアミノプロピルアミンを添加して反応させた後、p-アミノフェノールとアニリンとを加えて反応を完結させることもできる。

単量体 [IV] に変えて、マレイン酸、メチルマ

レイン酸、1,2-ジメチルマレイン酸、エチルマレイン酸、プロピルマレイン酸、フェニルマレイン酸、アコニット酸、フマル酸、メチルフマル酸、1,2-ジメチルフマル酸、エチルフマル酸、プロピルフマル酸、フェニルフマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸を単量体 [I] と共重合して得られた高分子物質を、前記のアミン化合物でイミド化して目的の潜在性硬化剤を合成することも可能である。

更に別法として、本発明のエポキシ樹脂用潜在性硬化剤は、各単量体を共重合して製造することも可能である。

即ち、単量体 [I]、単量体 [IV] に加えて、一般式 [II] の反復単位を与える単量体（単量体 [II]）、一般式 [III] の反復単位を与える単量体（単量体 [III]）および一般式 [V] の反復単位を与える単量体（単量体 [V]）のラジカル共重合により該硬化剤を製造することができる。

単量体 [II] の具体例としては例えばN-(N,N-ジメチルアミノエチル)マレイミド、N-(

N-(N-ジエチルアミノエチル)マレイミド, N-(N,N-ジメチルアミノプロピル)マレイミド, N-(4-ビペリジノエチルマレイミド, N-(4-ビペリジルエチル)マレイミド, N-ビコリルマレイミド等があり、これらを単独で、あるいは併用して使用することができる。

单量体 [III] の具体例は N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド, N-(2-ヒドロキシフェニル)マレイミド等がある。

单量体 [V] の具体例としてはマレイミド, N-メチルマレイミド, N-エチルマレイミド, N-ブチルマレイミド, N-ヘキシルマレイミド, N-シクロヘキシルマレイミド, N-デシルマレイミド, N-フェニルマレイミド, N-トリルマレイミド, N-(クロロフェニル)マレイミド, N-(プロモフェニル)マレイミド, N-(ジブロモフェニル)マレイミド等がある。

单量体 [I], [II], [III], [IV] および [V] の共重合の方法については特に制限はなく、ラジカル共重合の公知の方法を任意に適用できる。

あり、50モル%を越えると硬化物の強度が不十分であり適当でない。さらに一般式 [I] の反復単位が50モル%未満であるか、あるいは一般式 [IV] および [V] の反復単位が50モル%を越える場合も硬化物の強度が不充分となる。

本発明の潜在性硬化剤はガラス転移温度が50~250°C、好ましくは70~200°Cの範囲であることが好ましい。ガラス転移温度が50°C未満ではエポキシ樹脂と混合して得た組成物の貯蔵安定性が低く、250°Cを越えると該組成物の硬化速度が遅い。

更に、当該潜在性硬化剤は分子量が400~2000、000、好ましくは1,000~100,000の範囲であることが好ましい。分子量が400未満ではエポキシ樹脂と混合して得た組成物の貯蔵安定性が低く、200,000を越えると該組成物の硬化速度が遅い。なお、ここでいう分子量とは、ゲルパークエーションクロマトグラフィー法で求めたポリスチレン基の重量平均分子量である。

本発明の潜在性硬化剤は、一般式 [I] で表される反復単位を50~90モル%，一般式 [II] で表される反復単位を0.1~50モル%，一般式 [III] で表される反復単位を1~50モル%，一般式 [IV] で表される反復単位を0~50モル%および一般式 [V] で表される反復単位を0~50モル%有する高分子物質であるが、ここで一般式 [I] の反復単位が50モル%未満であるか、あるいは一般式 [II], [III], [IV] および [V] の反復単位の総和が50モル%を越える場合は、当該共重合体が工業的に可能な方法で製造できなため実用上好ましくない。さらに、一般式 [I] の反復単位が90モル%を越えるか、あるいは一般式 [II] の反復単位が0.1モル%未満であっては当該高分子物質をエポキシ樹脂と混合して得た組成物の硬化速度が遅く、一般式 [II] の反復単位が50モル%を越えては当該組成物の貯蔵安定性が劣るため適当でない。また、一般式 [III] の反復単位が1モル%未満であっては当該組成物を硬化してなる硬化物の耐熱性が不十分で

本発明の潜在性硬化剤は、エポキシ樹脂と混合して潜在性を有するエポキシ樹脂組成物を与えるが、用いられるエポキシ樹脂は特に制限はなく、液体あるいは固体の公知のエポキシ樹脂が任意に用いられる。好適に用いられるエポキシ樹脂を例示するならば、ビスフェノールAグリシジルエーテル型、ノボラックグリシジルエーテル型等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の線状脂肪族エポキシ樹脂、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチルポキシレート等の脂環族エポキシ樹脂等がある。

本発明の潜在性硬化剤とエポキシ樹脂との組成物において、両者の混合割合は、硬化剤中のフェノール性水酸基のモル濃度を[OH]、硬化剤中

の二級あるいは三級アミノ基のモル濃度を [N]、およびエポキシ樹脂中のエポキシ基のモル濃度を [E] として、 $[OH]/[E]$ が 0.01 ~ 2 かつ $[N]/[E]$ が 0.01 ~ 0.5 の範囲に含まれるよう調節することが好ましい。ここで、 $[OH]/[E]$ が 0.01 未満であっては硬化物の耐熱性の向上効果が不十分であり、2 を越えると架橋密度が低下して好ましくない。さらに、 $[N]/[E]$ が 0.01 未満であると組成物の硬化速度が不十分であり、0.5 を越えると組成物の貯蔵安定性が低下して好ましくない。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の潜在性硬化剤とエポキシ樹脂とに加えて、他の公知の硬化剤を含有することができるが、このような硬化剤としては酸無水物、ジシアニジアミド、ジアミノマレオニトリル、イミダゾール化合物、二塩基酸ジヒドログリコール、ポリアミン塩、グアナミン類、メラミン類、ポリフェノール類等がある。

更に、本発明のエポキシ樹脂組成物は公知のエポキシ樹脂用添加剤、たとえば可とう性付与剤、

耐衝撃性改良剤、充填剤、希釈剤、チキソトロビ一付与剤、顔料、溶剤、消泡剤、レベリング剤、粘着付与剤等を含有していて良い。

[作用]

本発明の硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物は、硬化剤の潜在性に優れるため取扱いが容易であり、しかも硬化速度が速く、硬化物は耐熱性に優れるため、塗料、接着剤、FRP、エレクトロニクス電子封止材等の電気、電子機器部品、各種工業部品等に好適に用いられる。

[実施例]

以下に実施例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、実施例および比較例で用いた部および%はすべて重量基準である。

なお、各種性質の測定方法は次の通りである。

硬化剤の分子量: 試料のテトラヒドロフラン溶液を用い、ゲルバー・ミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレン基準の重量平均分子量を求めた。

硬化剤のガラス転移温度: セイコー電子工業株式会社製 DSC-200 を用い、示差走査熱量分析法により求めた。

ボットライフ: エポキシ樹脂と硬化剤との混合物をガラス容器に入れ、40℃の恒温槽に放置してゲル化するまでの時間を測定した。

硬化時間: *Thermochimica Acta*, 36(1980)121-131に開示された R.L. Miller らの方法に従い、エポキシ樹脂と硬化剤との混合物を、160℃あるいは200℃に保持された DSC 装置に仕込み、発熱終了時間を測定した。

硬化物のガラス転移温度: エポキシ樹脂と硬化剤との混合物を 160℃あるいは 200℃で 6 時間かけて注型成型した。得られたテストピースを DSC-200 を用いて測定した。

また、用いた試料の由来は次の通りである。

SMA レジン: ARCO Chemical Company Ltd. 製のステレンと無水マレイン酸の共重合体。ステレンと無水マレイン酸との共重合比は次の通り。

SMA 1000 = 1: 1

SMA 2000 = 2: 1

SMA 3000 = 3: 1

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂: 油化シェルエポキシ株式会社製エピコート 828。エポキシ当量 184 ~ 194。

クレゾールノボラックエポキシ樹脂: 住友化学工業株式会社製スマエポキシ ESCN-195X。エポキシ当量 190 ~ 205.

フェノールノボラック樹脂: 昭和高分子株式会社製シーウノール BRG-556。フェノール当量 103.

実施例 1、比較例 1

30部のSMA1000をオートクレーブに仕込み、窒素ガスを流しながら70部のシクロヘキサンを注加して溶解した。次にSMA1000の無水マレイン酸残基に対して5.7モル%に相当する量のN,N-ジメチルアミノプロピルアミンを加えて缶を密閉し、攪拌しつつ140℃で6時間反応させた。冷却後、反応液は黄色透明であった。

ついでSMA1000の無水マレイン酸残基に対して89.3モル%に相当する量のp-アミノフェノールを加えて、更に140℃で12時間反応を継続した。冷却後の反応液は褐色透明であった。

反応液中に含まれる原料アミンの未反応量をガスクロマトグラフィーで定量したところ、ほぼ定量的にイミド化反応が進行していた。

反応液を30倍のエーテル中に注いでポリマーを回収し、80℃で真空乾燥して黄色の粉体を得た。

得られた粉体を乳鉢で更に細かく粉碎し、20

6.5部およびシクロヘキサン50部を仕込み、攪拌しながら83℃に昇温した。内容が83℃に達してから、無水マレイン酸35部、ベンゾイルバーオキサイド0.1部およびヒードデシルメルカブタンを脱気したシクロヘキサン150部に溶解した溶液を8時間かけて系内に連続添加した。連続添加を開始してから2時間目に内容を103℃に昇温し、更に連続添加が終了した後、115℃に昇温して重合を完結した。

添加したヒードデシルメルカブタン量は2部、4部あるいは6部とした。

ガスクロマトグラフィーにより測定した重合率は、ステレンが95%、無水マレイン酸が99%であった。

重合液を室温に冷却して、ポリマーの無水マレイン酸残基に対して1.5モル%に相当する量のN,N-ジメチルアミノプロピルアミン、および80モル%のp-アミノフェノールを加え、140℃で18時間反応させた。反応液は冷却後、30倍量のメタノール中に注加してポリマーを回収し、

0メッシュのふるいでふるい分けしてメッシュ通過物をサンプルとした(試料No.1)。

使用樹脂、アミン化合物の種類および量を変えて同様の実験を行い、各種の硬化剤 合成した(試料No.2~11)。

得られた硬化剤粉末とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを[OH]/[E]=1となるように混合して硬化試験に供した。

硬化剤の合成条件を表1に、得られた硬化剤の性質および硬化剤の性能を表2にまとめる。

実施例1及び比較例1から、本発明の硬化剤はエポキシ樹脂と混合して潜在性を有する熱硬化樹脂組成物を与えていることが分かる。更に、当該潜在性硬化剤は硬化条件下における硬化速度が速く、しかも硬化物は耐熱性に優れていることが分かる。

実施例2

オートクレーブに窒素ガスを流しつつステレン

80℃で真空乾燥した。得られた粉末を乳鉢で粉碎し、200メッシュのふるいでふるい分けしてメッシュ通過物をサンプルとした。

得られた硬化剤とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを[OH]/[E]=1となるように混合して硬化特性を評価した。結果を表3にまとめる。

表3より明かなように、得られた硬化剤とエポキシ樹脂との混合物は潜在性を有する熱硬化性樹脂組成物となっている。

実施例3、比較例2

スクリュー押出機を用いて反応を行った。

用いたスクリュー押出機はペントロを有する、同方向回転二軸押出機であり、スクリューの有効長さLと外径Dとの比、いわゆるL/Dは2.5である。

ホッパー口はスクリュー基部にあり、原料はスクリュー型の定量フィーダーによりホッパー口に

投入される。使用原料は予めヘンシェルミキサーで予備混合して用いた。

ペントロは一つであり、真空ポンプで -600 mmHgに減圧されている。

反応温度は 280°C とし、滞留時間は2分とした。

押出機からの吐出物は乳鉢で微粉砕された後、 200 ノックのふるいでふるい分けされてノックス通過物をサンプルとした。

得られた硬化剤は実施例1と同様にビスフェノールA型エポキシ樹脂と混合して各種の評価に供した。

反応条件を表4に、硬化剤の特性評価結果を表5にまとめる。

スクリュー押出機内で反応させて製造された硬化剤は、反応缶で製造された硬化剤と同様に貯蔵安定性、硬化特性に優れており、硬化物の性質にも優れていることが分かる。更に、反応缶による反応に比較して、スクリュー押出機を用いた反応では反応時間が短く、反応操作も簡単であり、し

かも生成物を別途精製する必要がない等、工業的に利点が多い。

実施例4、比較例3

実施例3で製造した硬化剤をクレゾールノボラックエポキシ樹脂と混合して、硬化剤の特性評価を行った。混合にはニーダーを使用して混合温度は 90°C とした。

比較にクレゾールノボラックエポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂および2,4,6-トリス(4-ジメチルアミノメチル)フェノールを $[\text{OH}]/[\text{E}] = 0.9$, $[\text{N}]/[\text{E}] = 0.06$ の割合で混合した組成物をニーダーで作成して特性を評価した。

結果を表6にまとめたが、本発明の硬化剤は潜在性が有り、しかも硬化物の耐熱性に富む硬化性組成物を与えることが分かる。

表 1

試料No.	原料ポリマー	AP量(%)	アミン種類	アミン量(%)
1	SMA1000	89.3	DAPA	5.7
2	SMA1000	83.6	DAPA	11.4
3	SMA1000	77.9	DAPA	17.1
4	SMA1000	77.9	AEPP	17.1
5	SMA1000	77.9	APV	17.1
6	SMA1000	77.9	PA	17.1
7	SMA1000	70.0	DAPA/AN	12.5/12.5
8	SMA2000	85.0	DAPA	10.0
9	SMA3000	80.0	DAPA	15.0
10	SMA1000	100	—	0
11	SMA1000	0	DAPA	100

AP : P-アミニフェノール
DAPA : N,N-ジメチルアミノプロピルアミン
AEPP : N-アミニエチルペリシン
APV : 4-アミニペリシン
PA : 3-ビコリルアミン
AN : アニリン

表 2

試料No.	硬化剤の性質			硬化剤の特性		
	Tg(°C)	M _w	t _c (min)	Tg2(°C)	r(day)	
実施例 1	1 191	3200	113	187	>30	
	2 181	3000	87	190	>30	
	3 173	3000	67	183	>30	
	4 177	3100	122	182	>30	
	5 168	2500	180	169	>30	
	6 171	3000	92	182	>30	
比較例 1	7 177	3000	59	188	>30	
	8 163	4600	103	165	>30	
	9 126	4400	128	174	>30	
	10 197	3800	636	※	>30	
	11 ⁽¹⁾ 86	2400	181	125	>30	
TAP 1	—	—	—	164	80	(1)
	DICY	—	—	※	※	>30

Tg1：硬化剤のガラス転移温度

M_w：硬化剤の分子量t_c：エポキシ樹脂成物の硬化時間（硬化温度160°C）

Tg2：硬化物のガラス転移温度（硬化温度160°C）

r：ボットライフ

TAP：2,4,6-トリメチルヒドロキシエチルテトラメチルアミド 添加量5%

DICY：ジシアツアミド 添加量6%

(1)：添加量5%

※：測定条件下で硬化せず

表 3

重合条件	硬化剤の性質			硬化剤の特性		
	t-DDM添加量(部)	Tg1(°C)	M _w	t _c (min)	Tg2(°C)	r(day)
2	182	59200	154	186	>30	
4	185	41000	183	194	>30	
6	183	31200	139	192	>30	

※ t_c, Tg2 : 硬化温度160°C

表 6

試料No.	実施例 4				比較例 3	
	12	14	14	17	18	
[OH]/[E]	0.9	0.9	0.54	0.9	0.9	
tc(min)	138	129	604	NC	150	
Tg2(℃)	205	154/200	149/201	NC	150	
r (day)	>30	>30	>30	>30	(1)	

※ tc, Tg2 : 硬化温度 200 ℃

NC : 測定条件下で硬化せず
試料No. 18 : クロルオホドキシル樹脂 / チルヒドロアラクチカル樹脂

表 4

試料No.	原料ポリマー	AP量(%)	アミン種類	アミン量(%)
12	SM1000	89.3	DAPA	5.7
13	SM1000	83.6	DAPA	11.4
14	SM1000	77.9	DAPA	17.1
15	SM1000	77.9	AEPP	17.1
16	SM2000	85.0	DAPA	10.0
17	SM1000	100	—	0

表 5

試料No.	tc(min)	Tg2(℃)	r (day)
12	109	188	>30
13	89	190	>30
実施例3	14	71	188
	15	120	178
	16	140	167
比較例2	17	620	NC
			>30

〔発明の効果〕

以上に説明した通り、本発明の硬化剤は、従来のエポキシ樹脂用硬化剤の欠点であった貯蔵安定性が大幅に改善された潜在性硬化剤である。更に本発明の潜在性硬化剤は、従来の潜在性硬化剤の欠点であった硬化温度の高さ、あるいは硬化物の耐熱性の低さが克服されている。従って、本発明の潜在性硬化剤とエポキシ樹脂とから成る組成物は、従来のエポキシ樹脂の欠点であった取扱いの煩雑さが解消され、しかも低い硬化温度で耐熱性の高い硬化物を与えることが出来る。

※ tc, Tg2 : 硬化温度 160 ℃
NC : 測定条件下で硬化せず